

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/042109 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 14/28

Gerald [DE/DE]; Arheilger Weg 2, 64331 Weiterstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011508

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. Oktober 2003 (17.10.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 51 534.4 4. November 2002 (04.11.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ~~REYNDERS~~, Peter [DE/DE]; Bessunger Strasse 190A, 64347 Griesheim (DE); ~~RUEGER~~, Reinhold [DE/DE]; Schillerstrasse 11, 63322 Rödermark (DE); ~~JUNGWITZ~~, Michael [DE/DE]; Schafgasse 23, 63225 Langen (DE); ~~SCHMELZ~~, Michael [DE/DE]; Im Meerchen 21, 64560 Riedstadt (DE); ~~PFÄFF~~, Gerhard [DE/DE]; Tannenstrasse 2d, 64839 Münster (DE); ~~HILARIUS~~, Volker [DE/DE]; Raibacher Tal 25, 64823 Gross-Umstadt (DE); ~~FUCHS-POHL~~,

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROSTRUCTURED EFFECT PIGMENTS

(54) Bezeichnung: MIKROSTRUKTURIERTE EFFEKTPIGMENTE

(57) Abstract: The invention relates to effect pigments in the form of platelets, characterised in being made from transparent or semi-transparent materials and having a grooved or grid structure, a method for production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft plättchenförmige Effektpigmente, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus transparenten oder semitransparenten Materialien bestehen und eine Rillen- oder Gitterstruktur aufweisen, Verfahren zur ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

WO 2004/042109 A2

## Mikrostrukturierte Effektpigmente

Die Erfindung betrifft plättchenförmige Effektpigmente, dadurch gekennzeichnet, dass die Plättchen transparent oder semitransparent sind  
5 und eine regelmäßige Rillen- oder Gitterstruktur aufweisen, Verfahren zur ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

Der Erhalt winkelabhängiger optischer Effekte bei der Beschichtung flächiger Materialien mit dünnen Schichten ist schon lange bekannt.  
10 Voraussetzung hierfür ist ein Unterschied in den Brechzahlen der dünnen Schichten gegenüber denjenigen der umgebenden Medien. Physikalisch gesehen kommt es beim Einfall von Licht an den Phasengrenzen zur Teilreflexion. Sind die Dicken der Schichten in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes, interferieren die an den Phasengrenzen  
15 reflektierten Anteile des Lichtes und es kommt bei weißem Licht zur Auslöschung bzw. Verstärkung bestimmter Wellenlängenbereiche. Hieraus resultiert farbiges Licht, dessen Farbe vom Betrachtungswinkel abhängt. Als flächige Materialien eignen sich Filme, Folien aber auch Plättchen, die mit den unterschiedlich brechenden Materialien beschichtet sein können.  
20 Ein Überblick über die Grundlagen winkelabhängiger optischer Effekte findet sich in G. Pfaff, P. Reynders, Chem. Rev., 1999, 99, 1963-1981.

Alternativ lassen sich winkelabhängige optische Effekte auch über Gitterstrukturen erzeugen, wobei die Gitterkonstante bevorzugt in der  
25 Größenordnung der halben Lichtwellenlänge bis zur dreifachen Lichtwellenlänge liegt. Bei besagten Gittern kann es sich um die dreidimensionale regelmäßige Anordnung von Kugeln oder Hohlräumen gleicher Größe handeln, ein Strukturmotiv wie es z.B. bei den aus der Natur bekannten Opalen auftritt. Solche Körper zeigen dezente bis  
30 intensive Interferenzfarben, vorausgesetzt sie sind lichtdurchlässig. US 6, 261, 469 beschreibt die Herstellung derartiger periodischer Strukturen,

wobei das Strukturmotiv den natürlichen Opalen nachempfunden wird. Für die Anwendung in Lacken und Druckfarben sind die oben genannten Produkte nicht geeignet, da für das Auftreten der Interferenzfarbe vielschichtige Gitter erforderlich sind und in Folge dessen solche Teilchen für diese Anwendungen zu groß sind.

Analoge Effekte lassen sich auch durch Folien mit strukturierter Oberfläche erzielen, wobei auch hier die Gitterstrukturen regelmäßig und in der Größenordnung von einer halben bis zur dreifachen Lichtwellenlänge liegen. Üblicherweise enthalten die Folien eine stark reflektierende Metallschicht, die wesentlich für das Auftreten der kräftigen Interferenzfarben ist. Die Strukturen werden dabei üblicherweise aufgeprägt, wobei entweder die Folie selbst oder eine thermoplastische Beschichtung, gegebenenfalls nach Erwärmung, geprägt wird. Das Einsatzgebiet dieser Folien liegt vornehmlich bei dekorativen Zwecken wie beispielsweise für Geschenkfolien.

US 5, 464, 690 beschreibt Verbundmaterialien aus einer Folie und einer Beschichtung, wobei der Beschichtung ein Beugungsmuster oder holographisches Bild aufgeprägt ist. Durch Heißsiegeln lässt sich die Beschichtung und damit das optische Element auf ein anderes Substrat übertragen.

Die direkte Anwendung von Folien oder die Übertragung von optischen Schichten durch Heißsiegeln ist aber nur begrenzt anwendbar. Für größere oder stark gekrümmte Flächen sind die Methoden nicht geeignet, auch nicht für die Herstellung von Farben und Lacken.

In JP63172779 wird ein Lack mit Interferenzfarben beansprucht, der Interferenzpigmente enthält, die durch Zerkleinern von Filmen mit strukturierter Oberfläche erhalten werden. Die Pigmente bestehen aus Aluminium oder aus aluminiumbeschichteter Polymerfolie.

WO 9323481 beschreibt strukturierte Metallpigmente, die durch Bedampfen einer geprägten Folie mit Metall, Ablösen und Zerkleinern des aufgedampften Metallfilms erhalten werden. Auch Schichtpakete aus Metallschichten und dielektrischen Schichten können aufgedampft werden.  
5 So lassen sich mehrschichtige Pigmente mit Gitterstruktur erhalten. Die Pigmente zeigen stark winkelabhängige Farben und können z.B. in Lacken und im Sicherheitsdruck eingesetzt werden.

Die oben beschriebenen strukturierten Pigmente bestehen entweder aus Metallplättchen oder enthalten zumindest eine Metallschicht und sind damit  
10 lichtundurchlässig. Die fehlende Transparenz dieser Pigmente schränkt ihre Anwendbarkeit in Farben und Lacken stark ein, da kaum Möglichkeiten der Farbmischung, wie sie für die üblicherweise verwendeten Lacke erforderlich ist, gegeben sind. Um spezielle Farbeffekte zu erzielen,  
15 müssen solche Pigmente in mehrschichtigen Lacken appliziert werden, was einen erheblichen Mehraufwand bei der Lackierung und auch bei der Reparatur eventueller Schäden bedeutet. Auch für die Herstellung transparenter Artikel, wie Folien, sind diese Pigmente wegen ihrer Lichtundurchlässigkeit nicht geeignet.

20 Es besteht daher ein dringender Bedarf nach Pigmenten mit winkelabhängiger Farbe, die sich im weiten Umfang mit anderen Pigmenten und Farbmitteln formulieren lassen und die den von herkömmlichen Perlglanzpigmenten bekannten Tiefeneffekt zeigen.  
25 Zusätzlich sollen die Pigmente thermisch stabil und chemisch inert sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen mikrostrukturierten Effektpigmente das oben genannte komplexe Anforderungsprofil erfüllen. Gegenstand der Erfindung sind daher  
30 plättchenförmige Effektpigmente, dadurch gekennzeichnet, dass die Plättchen transparent oder semitransparent sind und eine regelmäßige Rillen- oder Gitterstruktur aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente zeigen den für Perlglanzpigmente typischen Tiefenglanz und gleichzeitig bei Betrachtung im flachen Winkel ein dezentes Farbenspiel. Darüber hinaus sind die Pigmente thermisch stabil und chemisch inert. Wegen der Transparenz der erfindungsgemäßen Effektpigmente eignen sie sich besonders für die Verwendung in Abmischungen mit anderen Pigmenten und ermöglichen eine große Vielfalt an Farbkombinationen mit einer Reihe von Farbnuancen bei wechselndem Betrachtungswinkel. Anders als bei den strukturierten Pigmenten mit Metallschichten aus dem Stand der Technik, die praktisch nur in hellen Farbtönen wirken, eignen sich die erfindungsgemäßen Effektpigmente auch in dunklen Tönen. Darüber hinaus lassen sich durch die Kombination der strukturbedingten Farbeffekte mit Interferenzphänomenen im Falle mehrschichtiger Effektpigmente neuartige Farbeffekte erzielen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmente für die Verwendung in transparenten Materialien wie z.B. Folien oder Kunststoffscheiben geeignet.

Die besonderen Farbeffekte werden durch die Rillen- oder Gitterstruktur der erfindungsgemäßen Effektpigmente hervorgerufen. Die Rillen- oder Gitterstruktur liegt auf der Oberfläche oder im Körper der transparenten oder semitransparenten Plättchen vor und kann aus regelmäßig angeordneten, parallelen oder gekreuzten Linien, Halbkugeln, Kugeln, Pyramiden, Würfeln oder entsprechend geformten Löchern bestehen. Die geometrische Form der Rillen- oder Gitterelemente ist für den Farbeffekt von untergeordneter Bedeutung, wichtig ist die Gleichmäßigkeit der Größe der Rillen- oder Gitterelemente und deren Abstände. Um besonders intensive Farbeffekte zu erzielen, liegen die Abstände der Rillen- oder Gitterelemente im Bereich von 250-2000 nm und damit in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente bestehen aus transparenten oder semitransparenten Plättchen, wobei die Transparenz der

erfindungsgemäßen Pigmente >20 %, vorzugsweise >50 % ist, bezogen auf das einzelne Partikel und auf weißes Licht einer Quarzlampe.

Methoden zur Bestimmung der Transparenz kleiner Plättchen sind bekannt, Geräte dafür sind im Handel erhältlich. Geeignet ist

5 beispielsweise ein Mikrospektrometer der Baureihe SEE 1000 der Firma SEE Inc, Middleborough, MA; USA.

Als Materialien für die transparenten oder semitransparenten Plättchen eignen sich beispielsweise Magnesiumfluorid, Metalloxide, Metallsboxide, Nitride, Oxynitride oder Phosphate. Bevorzugt bestehen die

10 erfindungsgemäßen Pigmente aus einer oder mehreren Schichten der transparenten oder semitransparenten Materialien.

Bevorzugt handelt es sich bei den transparenten oder semitransparenten Materialien um Metalloxide, wie z.B. Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Zirkoniumoxid, Tantaloxid oder Titanoxid. Vorzugsweise

15 enthalten die erfindungsgemäßen Effektpigmente wenigstens ein transparentes oder semitransparentes Material mit einer Brechzahl von >1.7. Hierfür werden insbesondere die Oxide der Elemente Aluminium, Titan, Eisen, Zirkonium oder Mischungen dieser Materialien eingesetzt.

20

In der einfachsten Ausführungsform bestehen die erfindungsgemäßen Effektpigmente nur aus einer Schicht eines transparenten oder semitransparenten Materials und weisen auf einer der beiden Oberflächen

25 die Rillen- oder Gitterstruktur auf. Hierbei handelt es sich bevorzugt um Schichten aus Metalloxiden mit einer Brechzahl von >1.7, wie z.B. Aluminiumoxid, Titanoxid, Eisenoxid, Zirkoniumoxid oder Mischungen dieser Oxide.

30 Die Dicke der Pigmentplättchen kann in weiten Bereichen variieren und ist für die auftretenden Farbeffekte unkritisch. Bevorzugt beträgt die Dicke 0.3

bis 2  $\mu\text{m}$ . Der Durchmesser der erfindungsgemäßen Pigmente kann je nach Verwendungszweck in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugte Größen liegen im Bereich von 5 bis 500  $\mu\text{m}$  und insbesondere zwischen 10 und 100  $\mu\text{m}$ .

5

Alternative, ebenfalls erfindungsgemäße Effektpigmente enthalten ein transparentes oder semitransparentes Trägermaterial, das auf einer der Oberflächen eine Rillen- oder Gitterstruktur aufweist und mit weiteren Schichten eines transparenten oder semitransparenten Materials versehen ist. Als Trägermaterial kommen alle dem Fachmann bekannten transparenten oder semitransparenten Materialien in Frage, wie z.B. Magnesiumfluorid, Metalloxide, Nitride, Oxynitride, Phosphate, insbesondere aber Metalloxide, wie z.B. Siliciumdioxid, Titandioxid, Titansuboxide, Zirkoniumdioxid, Eisen(III)oxid, Eisentitanate oder Chromoxid.

10

15

Die Beschichtung kann aus allen dem Fachmann bekannten transparenten oder semitransparenten Materialien bestehen, wie z.B. Metallen oder Metalloxiden. Als Metalle eignen sich z.B. Chrom, Aluminium, Nickel, Silber, Gold, Titan oder Kupfer. Um die Semitransparenz der Metallschichten zu gewährleisten, beträgt die Dicke der Metallschichten, abhängig vom Metall, 3 bis 20 nm, vorzugsweise 5 bis 10 nm. Bevorzugt besteht die Beschichtung aus Metalloxiden und hierbei insbesondere aus Metalloxiden mit einer Brechzahl von  $>1.7$ , wie z.B. Aluminiumoxid, Titanoxid, Eisenoxid, Zirkoniumoxid oder Mischungen dieser Oxide. Durch die Beschichtung des Trägermaterials mit wenigstens einer weiteren Schicht können durch Interferenzphänomene die Farbeffekte der erfindungsgemäßen Pigmente variiert werden. Die Dicke der Metalloxidbeschichtung auf dem Trägermaterial beträgt 10 bis 300 nm, vorzugsweise 20 bis 150 nm. Durch fachmännische Steuerung der Dicke

20

25

30

der Beschichtung lassen sich die erzielten Farbeffekte der erfindungsgemäßen Pigmente weiter beeinflussen.

In einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen  
5 Pigmente durch die regelmäßige Anordnung monodisperser Kugeln aus transparenten oder semitransparenten Materialien gebildet, die in eine Matrix eingebettet sind. In der einfachsten Ausführungsform bestehen die monodispersen Kugeln beispielsweise aus Polymeren oder einem Metalloxid, vorzugsweise mit einer Brechzahl  $>1.7$ , wie z.B. Aluminiumoxid,  
10 Titanoxid oder Zirkonoxid. Alternativ können die monodispersen Kugeln auch aus anderen transparenten oder semitransparenten Materialien bestehen und mit weiteren Schichten versehen sein. Vorzugsweise sind die Kugeln aus Metalloxiden und insbesondere aus Siliciumoxid. Diese Kugeln können mit anderen transparenten oder semitransparenten  
15 Materialien, vorzugsweise mit einem Metalloxid mit einer Brechzahl  $>1.7$ , beschichtet sein. Insbesondere sind hierfür Titanoxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Zirkoniumoxid oder Mischungen dieser Materialien geeignet. Die Kugeln können aber auch semitransparente oder deckende Metallschichten enthalten, vorausgesetzt die Transparenz der solche  
20 Kugeln enthaltenden Plättchen beträgt mehr als 20%.  
Der Aufbau der monodispersen Kugeln sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind z.B. in der EP 0 803 550 beschrieben. Der Durchmesser der Kugeln kann 100 bis 1000 nm, vorzugsweise 200 bis 700 nm betragen. Zur Fixierung der beschichteten oder unbeschichteten Kugeln sind diese  
25 bei den erfindungsgemäßen Pigmenten in eine Matrix eingebettet. Als Material für die Matrix können organische Bindemittel aber auch anorganische Materialien dienen. Als organische Bindemittel eignen sich alle dem Fachmann bekannten filmbildenden organischen Polymere, die nach Ausbildung des Films und Bildung der regelmäßigen Gitterstruktur vernetzt werden können. Geeignete Matrixmaterialien sind z.B.  
30 Epoxydharze, Melaminformaldehydharze oder Acrylate. Als anorganische Matrixmaterialien sind insbesondere netzwerkbildende Materialien, wie z.B.



Metalltitanate, Metallaluminat, Oxide wie Titan-, Aluminium-, Zirkonium- oder Siliciumoxid, geeignet. Bevorzugt eingesetzt wird Siliciumdioxid.

5 Ein im Stand der Technik genanntes Verfahren zur Herstellung strukturierter Pigmente auf Metallbasis beruht weitestgehend auf der Prägung von Strukturen in bestehende Metallfolien. Dieses Verfahren ist zur Herstellung der erfindungsgemäßen Effektpigmente nicht geeignet. Ein  
10 anderes bekanntes Verfahren beruht auf der Beschichtung einer strukturierten Folie durch Bedampfung im Vakuum. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig, die Bedampfung mit schwerflüchtigen Metalloxiden erfordert hohen Energieaufwand und lange Verweilzeiten.

15 Gegenstand der Erfindung sind daher auch Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Effektpigmente, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit einer Rillen- oder Gitterstruktur versehener Körper mit einem transparenten oder semitransparenten Material beschichtet wird und das plättchenförmige Effektpigment entweder durch Ablösung vom strukturierten Körper oder  
20 durch Abtrennung zusammen mit dem strukturierten Körper von einem Träger erhalten wird. In einer weiteren Ausführungsform können die nach diesem Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Effektpigmente zusätzlich mit weiteren Schichten eines transparenten oder semitransparenten Materials beschichtet werden, z.B. mit Metalloxiden oder Metallen, wie z.B. Chrom, Aluminium, Nickel, Silber, Gold, Titan oder Kupfer. Bevorzugt erfolgt die Beschichtung mit Metalloxiden und  
25 insbesondere mit Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Eisenoxid, Zirkoniumoxid oder Mischungen dieser Oxide. Auf diese Weise können Pigmente hergestellt werden, die besonders intensive Farben zeigen.

30 Die mit einer Gitterstruktur versehenen Körper können z.B. in Form einer entsprechend strukturierten Folie, eines strukturierten Bandes oder einer Trommel mit strukturierter Oberfläche vorliegen. Andere dem Fachmann bekannte strukturierte Materialien können ebenfalls eingesetzt werden. Die

Gitterstruktur auf den Körpern kann aus regelmäßig angeordneten, parallelen oder gekreuzten Rillen, Linien, Halbkugeln, Kugeln, Pyramiden, Würfeln oder entsprechend geformten Löchern bestehen. Bevorzugt werden Gitter aus regelmäßig angeordneten Rillen oder Kugeln eingesetzt.

5

Gitter aus regelmäßig angeordneten Kugeln lassen sich z.B. durch Auftragung einer Suspension aus monodispersen Kugeln und einer filmbildenden Matrix auf einem Träger mit glatter Oberfläche, wie z.B. einer Folie herstellen. Aus der EP 0 216 278 sind solche monodispersen Kugeln  
10 bekannt. Nach dem Auftragen des Filmes werden die Partikel durch die Oberflächenkräfte und den Stofftransport beim Trocknungsvorgang weiter zur dichtesten Kugelpackung geordnet. Die Zwischenräume zwischen den Kugeln selbst und die Zwischenräume zwischen den Kugeln und der Oberfläche des Trägers werden durch das Matrixmaterial gefüllt. Als  
15 Matrixmaterial eignen sich die in dieser Anmeldung genannten transparenten oder semitransparenten Materialien, aber auch organische Bindemittel. Die Bildung derartiger Nanostrukturen durch Selbstorganisation von Partikeln und die Mechanismen dafür sind z.B. durch F. Burmeister, J. Boneberg, P. Leiderer, Physikalische Blätter 2000,  
20 56, 49-50 beschrieben. Die so geordneten Partikel können in der Matrix über Vernetzungen des filmbildenden Matrixmaterials fixiert werden. Die Vernetzung kann dabei auf allen dem Fachmann bekannten Arten erfolgen, wie z.B. Kondensations- oder Additionsreaktionen, Polymerisation geeigneter Monomere sowie durch thermisch, photochemisch oder durch  
25 pH-Wert induzierte Vernetzung. Der erhaltene Film kann getrocknet, gewässert und vom Träger abgelöst werden. Auf diese Weise werden mit Kugeln strukturierte Körper erhalten, die im Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente eingesetzt werden können. Darüber hinaus eignet sich diese Vorgehensweise auch zur direkten Herstellung der  
30 besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Pigmente, bei denen eine Kombination aus einem regelmäßigen Gitter beschichteter Kugeln mit einem transparenten oder semitransparenten Material vorliegt.

Durch Ablösen des Filmes aus den im Bindemittel eingebetteten Kugeln und Zerkleinern des Films lassen sich die erfindungsgemäßen Pigmente erhalten. Das Kugelgitter befindet sich demzufolge im Körper der erfindungsgemäßen Pigmente. Vorzugsweise werden Kugeln aus  
5 Materialien hoher Brechzahl ( $>1.7$ ) oder mit hochbrechenden Materialien beschichtete Kugeln verwendet.

Die Beschichtung der strukturierten Körper zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente kann nasschemisch, im Sol-Gel-Prozeß  
10 oder über PVD- oder CVD-Verfahren erfolgen. Der strukturierte Körper kann dabei auf einem Träger aufgebracht sein, wie z.B. eine geprägte Release-Schicht auf einer Folie oder einer Trommel.

Bei der Beschichtung im Sol-Gel-Prozeß werden vorzugsweise  
15 Metallalkoxide in Form einer Lösung auf die strukturierten Körper aufgetragen, die Metallalkoxide mit Wasser hydrolytisch zersetzt, der erhaltene Film getrocknet und entweder von dem strukturierten Körper oder in Kombination mit dem strukturierten Körper von einem Träger abgelöst. Weitere Ausgestaltungsformen können vom Fachmann in naheliegender  
20 Weise abgeleitet werden.

Alternativ kann die Beschichtung auch nasschemisch erfolgen, z.B. durch Auftragung wässriger Sole und Lösungen auf die strukturierten Körper, Fällung einer Schicht, Trocknung sowie Ablösung der Beschichtung vom  
25 Körper oder zusammen mit dem Körper von einem Träger. Ein bevorzugtes Beispiel ist die Abscheidung von Siliciumdioxid aus Wasserglas. Darüber hinaus eignen sich alle dem Fachmann bekannten Verfahren zur Fällung und Bildung der schichtbildenden Materialien.

30 Die Beschichtung eines strukturierten Körpers zur Herstellung der erfindungsgemäßen Effektpigmente kann auch über PVD- oder CVD-

Verfahren erfolgen. Diese Verfahren sind aus der Literatur bekannt, z.B. aus US 3, 123, 489.

5 Bei der Beschichtung wird im einfachsten Falle die Körperstruktur auf das Beschichtungsmaterial übertragen. Der strukturierte Körper wirkt bei der Beschichtung als Negativ für die Oberfläche der Pigmentpartikel, die mit dem Körper in Kontakt war. Die gegenüberliegende Fläche, die nicht mit dem Körper in Kontakt war, zeigt in der Regel nur ein schwaches Abbild des Reliefs und kann bei dickeren Partikeln völlig eben sein. Die auf diese  
10 Weise gebildeten erfindungsgemäßen Pigmente können von dem strukturierten Trägermaterial abgelöst und zerkleinert werden. Alternativ können erfindungsgemäße Pigmente erhalten werden, wenn das aufgetragene transparente oder semitransparente Material in Kombination mit dem strukturierten Körper abgetrennt wird. Diese Vorgehensweise  
15 eignet sich besonders für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente, bei denen ein regelmäßiges Gitter aus einfach oder mehrfach beschichteten Kugeln vorliegt.

In einer weiteren Ausführungsform können die erhaltenen  
20 erfindungsgemäßen Pigmente weiter beschichtet werden, z. B. mit Metalloxiden oder Metallen, gegebenenfalls versetzt mit Farbmitteln. Als Metalle eignen sich hier z.B. Chrom, Aluminium, Nickel, Silber, Gold, Titan oder Kupfer. Für die Abscheidung der Metalle in CVD- oder PVD-Prozessen eignen sich alle dem Fachmann bekannten Vorstufen und  
25 Verfahrensvarianten. Darüber hinaus können die transparenten oder semitransparenten Materialien der erfindungsgemäßen Pigmente in ihrer jeweiligen Ausführungsform ebenfalls Farbmittel zur weiteren Einfärbung der Pigmente enthalten.

30 Weitere Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Effektpigmente können in fachmännischer Weise angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente eignen sich aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften für eine große Bandbreite an Anwendungen. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Effektpigmente in Kosmetika, Lacken, Farben, Kunststoffen, Folien, im Sicherheitsdruck, als Sicherheitsmerkmal in Dokumenten und Ausweisen, zur Lasermarkierung, zur Saatguteinfärbung, zur Lebensmitteleinfärbung oder in Arzneimittelüberzügen.

Im Falle von Kosmetika eignen sich die erfindungsgemäßen Pigmente besonders für Produkte der dekorativen Kosmetik, wie z.B. Nagellacke, farbgebende Puder, Lippenstifte oder Lidschatten. Bei Einsatz der Pigmente in Lacken und Farben sind alle dem Fachmann bekannten Anwendungsbereiche möglich, wie z.B. Pulverlacke, Automobillacke, Druckfarben für den Tief-, Offset-, Sieb- oder Flexodruck sowie für Lacke in Außenanwendungen. Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Pigmente zur Pigmentierung von Folien und Kunststoffen verwendet werden, so z.B. für Agrarfolien, infrarotreflektierende Folien und Scheiben, Geschenkfolien, Kunststoffbehältnisse und Formkörper für alle dem Fachmann bekannten Anwendungen. Wegen der besonderen winkelabhängigen Farbeffekte eignen sich die erfindungsgemäßen Pigmente auch für den Einsatz im Sicherheitsdruck und in sicherheitsrelevanten Merkmalen für z.B. fälschungssichere Karten und Ausweise, wie z.B. Eintrittskarten, Personalausweise, Geldscheine, Schecks und Scheckkarten sowie für andere fälschungssichere Dokumente. Im Bereich der Landwirtschaft können die Pigmente zur Einfärbung von Saatgut und anderen Ausgangsgütern verwendet werden, darüber hinaus im Lebensmittelbereich zur Pigmentierung von Lebensmitteln. Zur Pigmentierung von Überzügen in Arzneimitteln wie z.B. Tabletten oder Dragees sind die erfindungsgemäßen Pigmente ebenfalls einsetzbar.

Aufgrund der Transparenz eignen sich die erfindungsgemäßen Effektpigmente zur Pigmentierung von transparenten Folien, die ihre Transparenz behalten sowie besonders zur Verwendung in Abmischungen mit allen bekannten organischen und/oder anorganischen Farbmitteln gemischt werden, wie z.B. organischen Farbstoffen, organischen Pigmenten, anorganischen Ein- oder Mehrschichtpigmenten, anorganischen Farbstoffen oder Pigmenten. Damit lassen sich auf einfache Weise neuartige Farbeffekte erzielen, die mit den herkömmlichen strukturierten Pigmenten auf Metallbasis nur schwer erreichbar sind.

Eine besondere Anwendungsmöglichkeit der erfindungsgemäßen Effektpigmente besteht in ihrem Einsatz als Tracer in Mischungen mit weiteren organischen und/oder anorganischen Farbmitteln. Tracer werden in modernen Produkten vielfach als Identifizierungsmittel eingesetzt. Mit ihrer Hilfe soll die Echtheit eines Produktes nachgewiesen bzw. die Herkunft eines Produktes rekonstruiert werden. Gängige Tracer basieren auf fluoreszierenden, radioaktiven oder lumineszierenden Stoffen, die dem zu schützenden Produkt als Pulver, Suspension oder Flüssigkeit zugesetzt werden. Diese Stoffe sind vielfach toxikologisch und umwelttechnisch bedenklich bzw. benötigen zu ihrer Nachweisbarkeit spezielle Apparaturen und Geräte.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente können den zu markierenden Farbmitteln oder daraus hergestellten Produkten, wie z.B. Lacken, Pulvern, Farben oder Suspensionen unter Anwendung aller dem Fachmann bekannten Methoden zugegeben werden. Der Anteil des Tracers in dem zu markierenden Produkt beträgt üblicherweise  $\leq 5$  Gew.-%, bezogen auf das markierte Produkt und vorzugsweise  $< 2$  Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0.1-1 Gew.-%.

Je nach der Größe der erfindungsgemäßen Effektpigmente kann der Tracer in den Mischungen sehr einfach mittels eines Mikroskops oder mit

dem Rasterelektronenmikroskop detektiert werden. Chemisch und toxikologisch verhalten sich diese Tracer wie andere Effektpigmente und sind somit chemisch inert und toxikologisch unbedenklich. Die erfindungsgemäßen Effektpigmente können in sehr geringer Dosierung beigemischt werden, so dass die Koloristik in der Anwendung damit nicht merklich beeinflusst wird. Da die für diese Anwendung auf die Kundenwünsche speziell abgestimmten erfindungsgemäßen Effektpigmente kommerziell nicht verfügbar sind, wird ein ausreichender Kopierschutz der zu markierenden Mischung gewährleistet.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente lassen sich wegen der Stabilität und des chemisch inerten Charakters einfach und problemlos einsetzen und in Formulierungen verarbeiten. Formulierungen enthaltend die erfindungsgemäßen Effektpigmente sind ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

#### **Beispiele:**

##### Beispiel 1:

Eine 100 µm dicke Polyethylenterephthalat-Folie, auf deren Oberfläche eine regelmäßige Rillenstruktur mit einem Rillenabstand von 1 µm aufgeprägt ist, wird im Tauchgießverfahren mit einer Natronwasserglaslösung (23 Gew.-% Natriumorthosilicat), die als Benetzungshilfs- und Verlaufsmittel 0.1 Gew.-% eines handelsüblichen Netzmittels (z.B. Triton® X-100) enthält, beschichtet. Der Natronwasserglasfilm wird mit Luft bei 50°C getrocknet. Der ca. 600 nm dicke trockene Film wird in Form grober Flocken von der Unterlage abgelöst und anschließend bei pH 5 gewässert, wobei der pH-Wert des

5 Bades mit verdünnter Salzsäure konstant gehalten wird. Nach dem Wässern werden die  $\text{SiO}_2$ -Flocken getrocknet, dann bei  $700^\circ\text{C}$  geätzt und anschließend zu Pigmentplättchen mit einem Durchmesser von  $10\text{-}80\text{ }\mu\text{m}$  zerstoßen. Die erhaltenen Plättchen zeigen eine exakte Abformung der auf der Folie aufgeprägten Rillenstruktur.

10 Eine Probe des so erhaltenen Pulvers wird mit dem Finger trocken auf ein Pappkartonblatt ausgestrichen, auf das schwarze und weiße Felder aufgedruckt sind. Beim Betrachten in schräger Aufsicht schillert das ausgestrichene Pigmentpulver in bunten Farben, die stark winkelabhängig sind und beim Kippen des Blattes nahezu das gesamte Spektrum des Regenbogens durchlaufen.

15 Beispiel 2:

10 g der Plättchen aus Beispiel 1 werden in 250 ml Wasser suspendiert. Unter kräftigem Rühren wird bei  $75^\circ\text{C}$  und pH 1.8 eine  $\text{SnCl}_4$ -Lösung (Herstellung: 1.1 g  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{ H}_2\text{O}$  in 2 ml konz. Salzsäure sowie 17 ml Wasser gelöst) mit einer Dosierate von 0.2 ml/min zugetropft.

20 Anschließend wird die Temperatur auf  $90^\circ\text{C}$  angehoben, der pH-Wert auf 1.5 gesenkt und 20 ml einer  $\text{TiCl}_4$ -Lösung (Gehalt: 380 g  $\text{TiCl}_4$  pro Liter) zugetropft. Der pH-Wert wird durch Zugabe von verdünnter Natronlauge konstant gehalten. Nach Beendigung der Zugabe wird das erhaltene

25 Produkt abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Man erhält ein silbrigweißes Pulver, dass beim Ausstreichen auf einem Träger intensive winkelabhängige Interferenzfarben zeigt.

Beispiel 3:

30 Eine 0.1 mm dicke PET-Folie, in deren Oberfläche eine regelmäßige Rillenstruktur mit einer Frequenz von 1000 Linien pro Millimeter und einer



Tiefe von 150 nm eingeprägt ist, wird mit einem 5%igen wässrigen Zirkoniumdioxidsol (Partikelgröße 2 nm) mit einem Rakel beschichtet. Die Gießlösung wurde durch Verdünnen eines handelsüblichen Zirkoniumdioxidsols der Firma Merck KGaA und Zugabe von 0.1% eines handelsüblichen Netzmittels (z.B. Triton® X114) hergestellt. Die Nassschichtdicke beträgt ca. 25 µm. Der wässrige Film wird an der Luft getrocknet, die trockene Schicht in Flocken abgelöst. Die erhaltenen Flocken aus Zirkoniumdioxid zeigen ein exaktes Abbild der Oberflächenstruktur der Folie und sehr intensive Interferenzfarben. Die Zirkoniumdioxidflocken werden dann bei 700°C geätzt und mit Ultraschall weiter zu Pigmentplättchen zerkleinert. Eine Probe der so erhaltenen Pigmente wird in einem Nitrozelluloselack suspendiert und auf eine dunkelblaue Plastikkarte aufgetragen. Die beschichtete Plastikkarte zeigt über dem blauen Grundton winkelabhängige intensive Farben.

15

#### Beispiel 4:

Die in Beispiel 3 beschriebene Folie wird im Tauchvergießfahren mit einer 0.5 molaren Lösung von Chlortriisopropylorthotitanat in Hexan/Ethanol (1:1-Mischung) beschichtet und an der Luft getrocknet. Es bildet sich zunächst ein klarer Gelfilm, der an feuchter Luft langsam zu Titanoxid umgesetzt wird. Am Ende wird der Film mit heißem Wasserdampf behandelt, von der Unterlage abgelöst, zu Plättchen zerrieben und kurzzeitig auf 700°C erhitzt. Nach Abkühlen erhält man ein weißes Pigmentpulver. Auf einem schwarzen Karton ausgestrichen zeigt das Pigmentpulver brillante winkelabhängige Farben und einen kräftigen Glitzereffekt.

20

25

#### Beispiel 5:

Mikrostrukturierte Effektpigmente gemäß Beispiel 1 werden mit einem Anteil von 0.1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge, dem zu

30

schützenden Pigmentpulver (Colorstream® Viola Fantasy, Siliciumdioxid beschichtet mit Titandioxid, Zinnoxid und Zirkonoxid, Fa. Merck KGaA) zugemischt. Zur Überprüfung der geschützten Mischung wird das Pulver auf einen Objektträger gegeben und mittels Mikroskop untersucht. Unter dem Mikroskop sind die charakteristische Strukturierung des Tracers zu erkennen. Der Zusatz des Tracers führt dabei zu keiner Änderung der anwendungstechnischen Eigenschaften des zu schützenden Pigmentpulvers.

10

15

20

25

30

### Patentansprüche

- 5 1. Plättchenförmige Effektpigmente, dadurch gekennzeichnet, dass die Plättchen transparent oder semitransparent sind und eine regelmäßige Rillen- oder Gitterstruktur aufweisen.
- 10 2. Plättchenförmige Effektpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer oder mehrerer Schichten aus transparenten oder semitransparenten Materialien bestehen.
- 15 3. Plättchenförmige Effektpigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Rillen- oder Gitterstruktur auf der Oberfläche oder im Körper der transparenten oder semitransparenten Plättchen vorliegt.
- 20 4. Plättchenförmige Effektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Abstände in der Rillen- oder Gitterstruktur im Bereich von 250 bis 2000 nm liegen.
- 25 5. Plättchenförmige Effektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Transparenz der Plättchen >20 % ist.
- 30 6. Plättchenförmige Effektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Rillen- oder Gitterstruktur aus regelmäßig angeordneten Linien, Halbkugeln, Kugeln, Pyramiden, Würfeln oder entsprechend geformten Löchern besteht.
7. Plättchenförmige Effektpigmente nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Kugeln um einfach oder mehrfach beschichtete Kugeln handelt.

- 5
8. Plättchenförmige Effektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die transparenten oder semitransparenten Materialien Magnesiumfluorid, Metalle, Metalloxide, Metallsboxide, Metallnitride, Metalloxynitride oder Phosphate sind.
- 10
9. Plättchenförmige Effektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eines der transparenten oder semitransparenten Materialien eine Brechzahl  $>1.7$  hat.
- 10
10. Plättchenförmige Effektpigmente nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Materialschicht mit einer Brechzahl  $>1.7$  aus Aluminiumoxid, Titanoxid, Eisenoxid, Zirkoniumoxid oder aus Mischungen dieser Materialien besteht.
- 15
11. Verfahren zur Herstellung plättchenförmiger Effektpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein mit einer Rillen- oder Gitterstruktur versehener Körper mit einem transparenten oder semitransparenten Material beschichtet wird und das plättchenförmige Effektpigment entweder durch Ablösung vom strukturierten Körper oder
- 20
- durch Abtrennung zusammen mit dem strukturierten Körper von einem Träger erhalten wird.
- 25
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der mit einer Gitterstruktur versehene Körper regelmäßig angeordnete Rillen oder Kugeln aufweist.
- 30
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Kugeln um einfach oder mehrfach beschichtete Kugeln handelt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die plättchenförmigen Effektpigmente mit

weiteren Schichten eines transparenten oder semitransparenten Materials beschichtet werden.

- 5           15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das semitransparente Material ein Metall ist.
- 10           16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung nasschemisch, im Sol-Gel-Verfahren oder über PVD- oder CVD-Verfahren erfolgt.
- 15           17. Verwendung plättchenförmiger Effektpigmente nach Anspruch 1 in Kosmetika, Lacken, Farben, Kunststoffen, Folien, im Sicherheitsdruck, als Sicherheitsmerkmal in Dokumenten und Ausweisen, als Tracer, zur Lasermarkierung, im Wärmeschutz, zur Saatguteinfärbung, zur Lebensmitteleinfärbung oder in Arzneimittelüberzügen.
- 20           18. Formulierungen enthaltend plättchenförmige Effektpigmente gemäß Anspruch 1.

20

25

30